Ueber

Derivate des α-Bromacetonaphtons

und

α- und β-Naphtylindol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Karl Gaupp

aus Aalen (Württemberg).

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1891.

Ueber

Derivate des α-Bromacetonaphtons

und

α- und β-Naphtylindol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Karl Gaupp

aus Aalen (Württemberg).

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1891.

Seinen theuren Eltern

aus

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser

Durch die zahlreichen Untersuchungen über die Einwirkung von Brom, überhaupt der Halogene auf organische Körper, spec. der aromatischen Reihe zeigt die Erfahrung, dass bei der Substitution in der Kälte und bei Ausschluss direkten Sonnenlichtes nur der Benzol- bezw. Naphtalinkern angegriffen wird, während bei der Operation in der Hitze oder im direkten Sonnenlicht fast ausschliesslich die Seitenkette substituirt wird. Das Verhalten der im Kern oder in der Seitenkette substituirten Halogenproducte ist dadurch scharf charakterisirt, dass im ersteren das Halogen fest gebunden ist, während im allgemeinen die in der Seitenkette substituirten eine leichte Beweglichkeit ihrer Halogenatome zeigen und durch Austausch ihres Halogens gegen andere Elemente oder Gruppen meist hervorragende Wichtigkeit besitzen. Aus dem verschiedenen Verhalten der Halogenderivate bei der Oxydation ergiebt sich, ob die Substitution im Kern oder in der Seitenkette, bezw. in beiden vor sich gegangen ist; im ersteren Fall bleibt das Halogen erhalten und es entstehen Halogen-substituirte Säuren, während aus den letzteren das Halogen eliminirt wird.

Graebe[1]) stellte bei seinen Untersuchungen über Acetophenonderivate fest, dass beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon das Chlor nur in der Seitenkette substituire; er beschreibt das von ihm Chlormetylbenzol benannte Product als farblose, bei 41° C. schmelzende

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. IV. 34.

Verbindung. Dass dieses Chlorderivat das Chlor in der Seitenkette enthält, erwies sich daraus, dass es bei der Oxydation leicht in vollkommen chlorfreie Benzoësäure verwandelt wurde.

Mit dem Studium der Einwirkung von Brom auf Acetophenon beschäftigten sich zuerst Engler und Emmerling[1]; genannte Autoren stellten damals fest, dass bei der Bromirung von Acetophenon bei gewöhnlicher Temperatur zwei verschiedene Bromsubstitutionsproducte entstehen, welche sich durch verdünnten Alkohol von einander trennen lassen. Das eine Product, das Bromacetophenon ($C_6H_5COCH_2Br$) lässt sich leicht mit verdünntem Alkohol ausziehen; es krystallisirt aus diesem in farblosen, blättrigen Krystallen, welche die Augen heftig reizen. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und conc. Schwefelsäure geht es leicht in Benzoësäure über.

Das Acetobromphenon ($C_6H_4BrCOCH_3$) bleibt beim Behandeln mit verdünntem Alkohol als syrupartige Masse zurück, die erst nach längerem Stehen erstarrt. Bei der Oxydation erhielten Engler und Emmerling Brombenzoësäure neben Benzoësäure, ein Beweis, dass die Verbindung noch nicht ganz rein vorlag.

Ein späterer Bericht von Engler[2] bestätigt die inzwischen von Hunnius[3] gemachten Beobachtungen. Letzterer operirte bei der Bromirung von Acetophenon in der Weise, dass er die berechnete Menge Brom zu einer Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff tropfenweise zugab.

Nach dem Verjagen des Bromwasserstoffes und Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes wurden die Krystalle, zu welchen die restirende, dunkle Flüssigkeit erstarrte,

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. IV. 148.
2) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XI. 930.
3) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. X. 2006.

zwischen Filtrirpapier abgepresst und durch Umlösen aus verdünntem Alkohol gereinigt Die Verbindung erwies sich identisch mit dem von Engler und Emmerling dargestellten Bromacetophenon. Hunnius fand, dass nach dieser Methode nur Bromacetophenon entsteht, insofern er bei der Oxydation bromfreie Benzoësäure erhielt.

Staedel[1]) berichtet bei seinen Versuchen über Isoindol, dass bei der Darstellung von Bromacetophenon behufs Erlangung einer günstigen Ausbeute es vortheilhaft sei, die bei der Reaction sich bildende Bromwasserstoffsäure, da dieselbe augenscheinlich die Ausbeute beeinträchtige, durch Einleiten trockner Kohlensäure zu verjagen. Die Ausbeute war jedoch immer noch keine befriedigende, trotzdem Hunnius und Staedel Acetophenon und Schwefelkohlenstoff im Zustande möglichster Trockenheit anwandten.

Möhlau[2]) suchte nun, da trotz aller Vorsichtsmassregeln genannter Autoren ihre Ausbeute keine genügende war, dadurch ein günstigeres Resultat zu erzielen, dass er das Keton in Eisessig löste und das Brom allmählig bei gewöhnlicher Temperatur zusetzte. Das Brom tritt mit dem Acetophenon zunächst nur zum geringsten Theil in Reaction; Möhlau liess eine Stunde stehen, um eine möglichst innige Mischung herbeizuführen, hernach erwärmte er gelinde auf dem Wasserbad. Dabei tritt nach einiger Zeit ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit farblos ist, ein Beweis, dass kein freies Brom mehr vorhanden ist. Nun goss er die Flüssigkeit in viel Wasser, worin das gelbe Oel nach einiger Zeit erstarrte. Die Krystalle zeigten übereinstimmenden Schmelzpunkt und wurde nach dieser Methode eine befriedigende Ausbeute erzielt.

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XIII. 837.
2) Ber. d. D. chem. Ges. Bd. XV. 2465.

Die Einwirkung von Brom auf Acetonaphton (Napthylmetylketon) untersuchten zuerst Pampel und Schmidt[1]). Bei ihren Arbeiten bedienten sie sich der Staedel'schen Methode, indem sie auf das in trocknem Schwefelkohlenstoff gelöste Keton die berechnete Menge Brom langsam hinzuträufeln liessen und während dieser Operation einen starken Strom trockener Kohlensäure durchleiteten. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes erhielten sie ein Bromketon, das selbst in der Kältemischung nicht erstarrte und den charakteristischen Geruch der Bromide nur in geringem Masse besass.

Durch Einwirken ihres Bromides auf Anilin erhielten sie ein gelbes, schmieriges Product, welches sie mit heissem Alkohol auszogen, aus welchem beim Erkalten Krystalle sich ausschieden; sie beschreiben diese als gelbroth vom Schmelzpunkt 130, welche an der Luft jedoch bald verharzten.

Die im Folgenden angegebenen Untersuchungen beweisen, dass Pampel und Schmidt nicht mit reinem Keton arbeiteten, sondern mit einem Gemisch von α- und β-Keton, da das Reactionsproduct der Einwirkung von Acetylchlorid auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, nach welcher Methode sie das Keton darstellten, ein Gemisch beider Isomeren vorstellt, wie Schweitzer[2]) bei seinen Untersuchungen über die Mandelsäuren des Naphtalins im Engler'schen Laboratorium feststellte.

Schweitzer erzielte bei der Darstellung seiner Naphtylmetylketondibromide bei der Bromirung in Eisessig keine günstigen Resulate, da nach dem Eingiessen in Wasser nur schmierige Produkte restirten. Günstige

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XIX. 2898.

2) Dissertation, Karlsruhe 1890. — Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXIV. 546.

und fast reine Ausbeuten erhielt er, nachdem er in Schwefelkohlenstoff bromirte. Nach dem Verdunsten bleiben gelblich gefärbte krystallinische Massen zurück, woraus die Dibromide durch Umkrystallisation leicht rein gewonnen wurden. Das β-Naphtylmetylketondibromid schmilzt bei 101° C., während die α-Verbindung keinen scharfen Schmelzpunkt (60—65°) zeigt; er vermuthete deshalb, dass die Verbindung noch etwas von dem isomeren β-Körper enthält.

Engler und Wiess[1]) stellten nun, nachdem es Engler und Schweitzer gelungen war, das β-Naphtylmetylketon von seinem Isomeren vollständig zu trennen, zuerst reines β-Naphtylmetylketonmonobromid (β-Bromacetonaphton) dar, wobei sie nach der Hunnius'schen Methode verfuhren. Sie erhielten die Verbindung in weissglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 82° C.

Da es bisher nicht gelungen war, das α-Acetonaphton rein darzustellen, insofern die weiter unten angegebene Trennungsmethode von Engler und Schweitzer nur gestattet, die β-Verbindung rein zu isoliren, so veranlasste mich Herr Professor Engler, die Trennungsmethode weiter auszuarbeiten, um zu meinen Versuchen ein reines α-Keton als Ausgangsmaterial zu bekommen.

Naphtylmetylketon

$C_{10}H_7 . CO . CH_3$.

Ueber die Eigenschaften und Darstellung des Naphtylmetylketons liegen schon einige Angaben vor.

Pampel und Schmidt[2]) erhalten dasselbe durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid und Naphtalin in Ligroin und beschreiben es als hellgelbes,

1) Karlsruhe, Dissertation 1891.

2) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XIX. 2898.

bei kurzem Stehen an der Luft dick werdendes Oel vom Siedepunkt 296—299°, ohne auf die Stellung, ob α oder β näher einzugehen.

Nach derselben Methode stellten Clauss und Feist[1]) die Verbindung in Schwefelkohlenstoff dar. Sie charakterisiren dieselbe als schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 295—297°, welche unter 0° zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 48° erstarrt. Dass dieses Keton reines α-Naphtylmetylketon ist, dafür liefern sie nach ihren Untersuchungen den evidentesten Beweis, da sie durch Oxydation reine α-Naphtoësäure erhielten. Zur Charakterisirung ihres Ketons stellten sie das Hydroxylamin- und das Hydrazinderivat dar, fanden aber für beide Verbindungen abweichende Schmelzpunkte von den Angaben Pampel's und Schmidt's.

Roux[2]) dagegen bekommt bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Naphtalin und Essigsäureanhydrid das flüssige bei 295° siedende Keton, welches bei der Oxydation sowohl α- wie β-Naphtoësäure liefert und deshalb als ein Gemenge von α- und β-Naphtylmetylketon anzusehen ist.

Pechmann[3]) macht in seinen Mittheilungen über α-Ketoaldehyde eine kurze Bemerkung, nach welcher er durch Einleiten von Wasserdampf in das Rohketon, das aus Naphtalin, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhalten war, das mit Wasserdämpfen flüchtige β-Keton vom Schmelzpunkte 52° und Siedepunkte 301° bekam, dessen β-Stellung er durch Oxydation zu β-Naphtoësäure nachwies.

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XIX. 3180.
2) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXI. 356. R.
3) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXII. 2561.

Schweitzer verfuhr bei der Darstellung des Naphtylmetylketons im wesentlichen nach der von Clauss und Feist angegebenen Methode; im weiteren Verlauf seiner Untersuchung fand er, dass beim Verseifen des anfangs nicht getrennten Naphtylmetylketondibromides mit überschüssiger Kalilauge ein Product entsteht, das trotz öfteren Umkrystallisirens keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, weshalb er es für ein Gemisch von organischen Säuren betrachtete. Durch Ueberführung in die Bariumsalze gelang es ihm, die Säuren des Verseifungsproduktes zu trennen Es bildete sich ein schwerlösliches Bariumsalz, das durch die Analyse und den von ihm gelieferten Constitutionsbeweis[1]) das Bariumsalz der β-Naphtylglycolsäure vorstellt, während das in der Mutterlauge verbleibende leicht lösliche Bariumsalz zum grössten Theil das der α-Naphtylglycolsäure ist.

Diese Resultate zeigten, dass das Rohnaphtylmetylketon thatsächlich ein Gemisch zweier Isomeren ist.

Engler und Schweitzer machten die Beobachtung, dass das Rohketon in der Kälte nur theilweise erstarrt; durch Abpressen der Krystallmasse und wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroin erhielten sie das β-Naphtylmetylketon rein vom Schmelzpunkt 54°. Das flüssig bleibende Oel ist wesentlich α-Keton, enthält jedoch immer noch von seinem Isomeren gelöst, welches durch Kälte allein nicht zu trennen ist.

In der von Clauss und Tersteegen[2]) vor kurzem erfolgten Veröffentlichung über die Metylketone des Naphtalins sind die von Clauss und Feist[3]) in der Litteratur gemachten Angaben zum Theil corrigirt; sie führen im wesentlichen die von Schweitzer gefundenen Resultate

1) Schweitzer, Karlsruher Dissertation pag. 25.

2) Journal für practische Chemie. Bd. 42, 517.

3) Ber. d. D. Chem. Ges. XIX. 3180.

in gleicher Weise an, nur zeigen die Schmelz- und Siedepunkte gewisse Differenzen. Das α-Naphtylmetylketon, welches sie allein durch Auskrystallisation in der Kälte von dem β-Keton trennten, beschreiben sie als fast farbloses Oel mit dem constanten Siedepunkt 296—298°. Wie schon Engler und Schweitzer[1]) berichten, gelingt es nicht, auf diese Art das α-Keton vollständig rein zu erhalten und kann ich nach meinen im weiteren angegebenen Untersuchungen diese Ansicht nur bestätigen.

Bei der Darstellung des Ausgangsmaterials waren meine zahlreichen Versuche dahin gerichtet, eine möglichst gute Ausbeute an α-Naphtylmetylketon zu erreichen und habe ich die im nachstehenden beschriebene Methode als die beste gefunden: 100 gr Naphtalin werden in $^1/_2$ Liter Schwefelkohlenstoff gelöst und 60 gr Acetylchlorid zugegeben; da es sehr wesentlich ist, den Schwefelkohlenstoff in möglichster Trockenheit anzuwenden, liess ich ihn mehrere Tage über Chlorcalcium stehen, um ihn dann abzudestilliren. In einen Rundkolben wurden nun 60 gr Aluminiumchlorid gebracht und nach möglichst schneller Ueberschichtung mit Schwefelkohlenstoff ein Liebig'scher Kühler aufgesetzt, durch welchen allmählich von der Naphtalinacetylchloridmischung zugegeben wurde. Gleich mit Beginn der Reaction habe ich auf dem Wasserbad bei einer Temperatur von 25–30° erwärmt und fand, dass bei diesen Versuchen die Ausbeute und das Verhältniss des flüssigen zum festen Keton das günstigste war. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkel und wird zuletzt schwarzbraun, während eine grosse Menge von Salzsäuredämpfen entweicht; nachdem die Naphtalinacetylchloridlösung vollständig zugegeben war und die Reaction aufgehört hatte, wozu im allgemeinen 8 bis 10 Stunden er-

1) Dissertation, Karlsruhe 1890, pag. 39.

forderlich waren, goss ich den Kolbeninhalt in viel Wasser, gab zur Lösung der ausgeschiedenen Thonerde Salzsäure zu und wusch mit Wasser so lange aus, bis letzteres kaum mehr getrübt war; hierauf wurde die Schwefelkohlenstofflösung im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und über Chlorcalcium getrocknet, sodann der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Dabei steigt das Thermometer rasch bis 205°. Bis 240° destillirt der grösste Theil des nicht angegriffenen Naphtalins; das nun bis 290° übergehende wurde besonders aufgefangen, um durch wiederholte Fraction vollends vom Naphtalin getrennt zu werden. Das Rohketon geht zwischen 290—310° über, gegen das Ende treten rothbraune Dämpfe auf und wurde dann die Destillation unterbrochen.

Da die Reaction auf einer Wasserentziehung beruht, so hängt die Ausbeute wesentlich davon ab, dass die Gefässe und die in Betracht kommenden Reagentien vollständig trocken sind; bei feuchter Witterung war es ausserdem gerathen, ein Chlorcalciumrohr auf den Kühler zu setzen.

Nach nochmaligem Fractioniren des Rohketons, welches nun zwischen 290—306° überging, wurde dieses in ein Kältegemisch gebracht und nach mehrtägigem Stehen die Krystallmasse in der Kälte abgepresst. Das β-Keton ist bei der geringsten Wärmezufuhr in seinem Isomeren löslich. Die aus Ligroin umkrystallisirten Nadeln zeigten den von Engler und Schweitzer für β-Naphtylmetylketon angegebenen Schmelzpunkt 54°.

Das flüssig bleibende Oel schied bei weiterem Stehenlassen in der Kälte keine Krystalle mehr aus, hatte jedoch noch keinen constanten Siedepunkt. Die Ursache suchte ich darin, dass noch nicht alles β-Keton auskrystallisirt war. Der Gedanke, dass beim Abpressen des festen

Ketons wieder Antheile in Lösung gegangen sind, liegt deshalb fern, als ich diese Operation bei der damals herrschenden Kälte von — 8—10° ausführte.

Ich benutzte nun die von Pechmann[1]) gemachte Bemerkung, dass er durch Einleiten in das Rohketon das mit Wasserdämpfen flüchtige β-Keton erhielt und behandelte das Keton solange mit Wasserdämpfen, bis das Destillat klar überging; in dem vorgelegten Kühler überzog sich auch bald derselbe mit einem weissen Beschlag von Krystallen, die bei weiterem Einleiten wieder verschwanden und in der Vorlage als ölige Schicht auf dem Wasser schwamm; nach dem Erkalten erstarrte diese vollständig und zeigten die abfiltrirten Krystallblättchen nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier und nachherigem Trocknen im Exsiccator den Schmelzpunkt 54°, wodurch sie sich als reines β-Naphtylmetylketon erwiesen.

Das in der Retorte zurückgebliebene Oel nahm ich sodann mit Aether auf, trennte die Aetherschicht und trocknete über Chlorcalcium; nachdem der Aether abdestillirt war, ging das Keton constant zwischen 294—296° als beinahe farbloses Oel über.

Die Ausbeute an reinem α-Keton konnte trotz peinlicher Beobachtung der oben angegebenen Massregeln nicht über 10% des angewandten Naphtalins gesteigert werden, namentlich zeigte es sich, dass bei längerem Stehenlassen des Reactionsgemisches oder beim Kochen desselben, bis keine Salzsäuredämpfe mehr weggehen, eine beträchtliche Verharzung eintritt und die Ausbeute unter diesen Umständen eine sehr geringe ist.

Dass das zwischen 294—296° siedende Keton nun wirklich reines α-Naphtylmetylketon ist, bewies sich daraus, dass es beim Kochen mit Kaliumpermanganatlösung

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XII. 2561.

leicht zu α-Naphtoësäure oxydirt wurde, insofern aus dem vom Manganhyperoxyd getrennten Filtrat auf Zusatz von Salzsäure ein weisser Niederschlag sich abschied, der aus Alkohol umkrystallisirt, bei 160° schmilzt.

Es ist hiemit bewiesen, dass die beiden Isomeren durch Kälte allein nicht zu trennen sind, wohl aber durch Einleiten von Wasserdämpfen. Das α-Keton ist absolut nicht flüchtig und zeigt sich diese Trennungsmethode, namentlich wenn man nur die Gewinnung von α-Keton im Auge hat, deshalb vortheilhafter, weil bei dem Abpressen doch ziemliche Verluste nicht zu vermeiden sind.

α-Bromacetonaphton.

$C_{10}H_7$ (α)CO. CH_2Br.

Wie oben erwähnt, haben schon Pampel und Schmidt[1]) ein Naphtylmetylketonmonobromid dargestellt, doch hatten jedenfalls genannte Autoren ein Gemisch der α- und β-Verbindung in Händen, insofern sie das Rohketon direkt bromirten.

Zur Bromirung des α-Ketons operirte ich sowohl in Eisessig- als in Schwefelkohlenstofflösung. Da ich auf beide Weise dieselbe Verbindung erhielt, arbeitete ich zur weiteren Darstellung in Schwefelkohlenstofflösung, zudem die Reaction wesentlich glatter verläuft; ich verfuhr nach der Staedel'schen Methode:

6,6 gr Keton, in der 4fachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden im Kohlensäurestrom allmählich und unter häufigem Umschütteln mit 6 gr Brom versetzt. Die Substitution erfolgt ziemlich rasch unter Entwicklung von Bromwasserstoff und starker Erwärmung. Gegen das Ende erhitzte ich auf dem Wasserbad, um den Schwefel-

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XIX. 2898.

kohlenstoff als auch den Bromwasserstoff vollständig zu vertreiben.

Es hinterbleibt eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die den charakteristisch stechenden Geruch der Bromide besitzt: es siedet nicht unzersetzt, selbst nicht im Vacuum; weder in der Kälte, noch bei langem Stehen ($1^1/_2$ Jahre) erstarrt das α-Bromacetonaphton. Die Brombestimmung des im Exsiccator getrockneten Bromketons wurde nach der Carius'schen Methode ausgeführt: sie ergab Zahlen, welche für den Eintritt eines Br-Atomes sprechen.

Analyse:

0,2468 gr Substanz ergaben 0,1874 gr AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_7COCH_2Br$:	
Br = 32,13%	Br = 31,86%.

α-Acetonaphtonanilid.

$$C_{10}H_7.(\alpha)\,CO.CH_2>NH.$$
$$C_6H_5$$

Die Einwirkung von Bromacetonaphton auf Anilin haben, wie bereits erwähnt, schon Pampel und Schmidt[1]) ausgeführt, doch dürften sie nach ihren gefundenen Resultaten wiederum keine reine Verbindung erzielt haben, sondern im Hinweis auf ihr Bromacetonaphton anscheinend ein Gemisch beider Isomeren. In ihrer Mittheilung beschreiben sie das Reactionsproduct als schmierige Masse, woraus sie durch Ausziehen mit Alkohol hellrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 130° erhielten, die jedoch an der Luft theilweise verharzten.

Das reine α-Acetonaphtonanilid zeigt, wie unten angegeben, abweichende Eigenschaften.

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XIX. 2896.

Wie sich erwarten liess, besteht die Wechselwirkung zwischen Bromacetonaphton und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur in einer gleichzeitigen Vereinigung des Bromatoms mit dem Amidwasserstoff einerseits und des Acetonaphtonrestes mit dem Anilinreste andrerseits, welcher Vorgang durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$C_{10}H_7.CO.CH_2Br + C_6H_5.NH_2 = C_{10}H_7CO.CH_2 > NH + HBr$$
$$C_6H_5$$

Zur Ausführung des Versuches mischte ich in einer Krystallisationsschale 5 gr Bromacetonaphton mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin (2,5 gr). Nach kurzer Zeit, namentlich bei kräftigem Reiben mit dem Glasstab, trat die Reaction ein, es begann eine Ausscheidung von Krystallen und bald erstarrte das ganze Gemisch zu einem gelben Krystallkuchen. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins, bezw. des sich event. gebildeten bromwasserstoffsauren Anilins behandelte ich die gepulverte Masse mit verdünnter Salzsäure und nachfolgendem Auswaschen mit heissem Wasser. Das wieder erkaltete Product trocknete ich auf Thonteller und krystallisirte sodann zweimal aus heissem Alkohol um.

Ich bekam auf diese Weise schöne gelbe Krystallblättchen, die bei 126° schmelzen und sich an der Luft in keiner Weise verändern; sie sind in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen leicht löslich.

Bei den Versuchen aus der Mutterlauge weitere Krystalle zu bekommen, zeigte es sich, dass bei weiterem Eindampfen nur harzige Massen in der Kälte sich ausscheiden, die absolut nicht krystallisationsfähig sind.

Aus den bei der Analyse erhaltenen Zahlen ist zu schliessen, dass die Verbindung sich in der That nach obiger Gleichung gebildet hat.

Analyse:

I. 0,2549 gr Substanz geben 0,7723 gr CO_2 und 0,1332 gr H_2O.

II. 0,209 gr Substanz lieferte 8,9 cbcm N bei 14° und 778 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_7CO.CH_2 > NH$ C_6H_5:	
C = 82,76%	C = 82,64%
H = 5,75%	H = 5,81%
N = 5,36%	N = 5,18%.

α-Acetonaphton-p-toluidid.

$C_{10}H_7.(\alpha)\,CO.CH_2 > NH$
$C_6H_4(CH_3)$

Diese Verbindung entsteht analog der vorhergehenden und bildet sich ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man α-Bromacetonaphton mit p-Toluidin zusammenbringt. Ich mischte 5 gr Bromid mit der berechneten Menge (2,15 gr) fein gepulverten p-Toluidins; die Reaction tritt nach kurzer Zeit ein, und erstarrt bald die ganze Masse, welche ich nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure ebenfalls auf Thonteller trocknete und hernach aus heissem Alkohol, worin sie bedeutend schwerer löslich ist, als das Anilid, umkrystallisirte.

Das α-Acetonaphton-p-toluidid wird daraus in glänzenden, goldgelben Blättern vom Schmelzpunkt 158—159° erhalten; es ist ausser in Alkohol und Eisessig in allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Ein Versuch, die Verbindung aus Eisessig umzukrystallisiren, misslang, da theilweise Verharzung eintrat.

Analyse:

0,1125 gr Substanz gaben 0,3415 gr CO_2 und 0,0628 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{10}H_7CO.CH_2>NH$ $C_6H_4(CH_3)$	
C = 82,92%	C = 82,81%
H = 6,19%	H = 6,21%.

α-Acetonaphton-α-Naphtylamid.

$$C_{10}H_7 \cdot (\alpha)\ CO.CH_2>NH \quad C_{10}H_7$$

Diese Verbindung rein darzustellen bot ziemliche Schwierigkeiten. α-Naphtylamin und α-Acetonaphton wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander ein, wohl aber beim Erwärmen auf dem Wasserbad; es entsteht eine halbflüssige Masse, die auch in der Kälte nur theilweise erstarrt; ich nahm nun einen kleinen Ueberschuss an Naphtylamin und erzielte dadurch ein bedeutend weniger schmieriges Product, welches ich zur Entfernung des überschüssigen Naphtylamins mit verdünnter Salzsäure und heissem Wasser behandelte. Durch diese Manipulation erhielt ich wohl einen festen Körper, aber ziemlich verunreinigt durch gebildetes salzsaures Naphtylamin, welches sich durch Auskochen mit heissem Wasser und Salzsäure nur theilweise entfernen liess. Eine vollständige Trennung gelang mir, indem ich die wieder getrocknete Masse mit Aether auszog; die ätherische Lösung filtrirte ich von dem restirenden Naphtylaminhydrochlorat ab und liess den Aether verdunsten. Es hinterblieb jedoch wiederum eine nur theilweise feste Masse, die in den bekannten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich ist. Da sich jedoch aus einer heissen Ligroinlösung die Verbindung stets amorph und noch unrein ausschied, verwandte ich Mischungen von Ligroin mit andern Lösungsmitteln, kam jedoch zu keinem befriedigenden Resultat. Bei einem weiteren Versuch löste ich den aus

seiner alkoholischen Lösung durch Ligroin gefällten amorphen Niederschlag in einer Mischung von Aetheralkohol und Ligroin und brachte diese unter die Luftpumpe. Nach längerem Stehen schieden sich endlich wohl ausgebildete Krystalle aus, während der grössere Theil amorph blieb. Die Krystalle trennte ich sodann mechanisch und bekam sie nun durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Aetheralkohol und Ligroin analysenrein. Aus diesem Lösungsmittel wird das α-Acetonaphton-α-naphtylamid in orangerothen, warzenförmigen Krystallen erhalten vom Schmelzpunkt 122°.

Eine N.-Bestimmung ergab befriedigende Resultate:
0,304 gr Substanz lieferte 12,3 cbcm N.
bei 13° und 756 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{10}H_7.CO.CH_2 > NH$: $C_{10}H_7$	
N = 4,52%	N = 4,75%.

α-Acetonaphton-β-Naphtylamid.

In Folge der anfänglich missglückten Versuche mit α-Naphtylamin wandte ich β-Naphtylamin zu der weiteren Darstellung eines Naphtylaminderivates an und bekam, indem ich moleculare Mengen von Bromacetonaphton mit β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erwärmte, nach dem Verdunsten des Alkoholes eine krystallinische, gelbe Masse, die ich wie oben behandelte. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Aetheralkohol wurde die Verbindung gereinigt.

Das α-Acetonaphton-β-Naphtylamid bildet gelbe, mikroskopisch kleine Nadeln, welche bei 141° schmelzen; es ist in Alkohol schwer löslich und unterscheidet sich dadurch von seinem Isomeren.

Die Analyse ergab die folgenden auf die Formel

$$C_{10}H_7.CO.CH_2 > NH$$
$$C_{10}H_7$$

stimmenden Zahlen:

I. 0,1912 gr Substanz ergaben 0,5939 gr CO_2 und 0,0965 gr H_2O.

II. 0,2348 gr Substanz lieferten 9,4 cbcm N. bei 14° und 752 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C = 84,88%	C = 84,71%
H = 5,46%	H = 5,62%
N = 4,52%	N = 4,67%.

Nitroso-α-Acetonaphton-p-toluidid.

$$C_{10}H_7.(\alpha)CO.CH_2 > N.NO.$$
$$C_6H_4(CH_3)$$

Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf substituirte Säureamide entdeckte O. Fischer[1]) eine interessante Gruppe von Nitrosoverbindungen, deren Existenz um so bemerkenswerther erscheint, insofern sie sich von den Säureamiden ableiten, Verbindungen, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Sie unterscheiden sich wesentlich von den gewöhnlichen Nitrosaminen durch ihre grössere Unbeständigkeit und die Unfähigkeit, Hydrazine zu bilden; bei der Reduction wird stets die Nitrosogruppe abgespalten und das Amid regenerirt.

Mit Rücksicht hierauf war es interessant, das Verhalten des Acetonaphtontoluidides gegenüber der salpetrigen Säure zu studieren. Die Erwartungen, ein Nitrosoproduct zu bekommen, haben durch den Versuch eine volle Bestätigung gefunden.

Acetonaphtontoluidid wurde im Becherglas mit 95procentigem Alkohol überschichtet, in eine Kältemischung gestellt und solange salpetrige Säure — aus Arsentrioxid

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. IX. 463. X. 959.

und Salpetersäure — eingeleitet, bis alles Toluidid in Lösung gegangen war. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fiel die Nitrosoverbindung in Form von orangerothen Nadeln aus, die zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{10}H_7.CO.CH_2.NH.C_6H_4(CH_3) + NOOH = C_{10}H_7.CO.CH_2.N(NO)—C_6H_4(CH_3) + H_2O.$$

Das Nitroso-α-Acetonaphton-p-toluidid zeigt eine ziemlich grosse Beständigkeit, es krystallisirt in orangerothen, prismatischen Nadeln, die bei 125° unter Zersetzung und Entwickelung rother Dämpfe schmelzen; es ist in Wasser unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure oder Natronlauge wird es unter Gasentwickelung zersetzt. Die Verbindung gibt in sehr schöner Weise die Liebermann'sche Reaction, sie löst sich in Phenol gelb auf, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure tritt eine dunkelrothe Färbung ein, welche mit Wasser verdünnt in Gelb umschlägt; mit Natronlauge übersättigt, tritt eine intensive Blaufärbung ein.

Die Analyse ergab:

I. 0,1533 gr Substanz gaben 0,4207 gr CO_2 und 0,0752 gr H_2O.

II. 0,241 gr Substanz lieferten 19,1 cbcm N bei 14° und 768 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_7.CO.CH_2 > N.NO$ $C_6H_4(CH_3)$	Gefunden: im Exsiccator getrocknet
C = 75%	C = 74,86%
H = 5,26%.	H = 5,45%
N = 9,21%	N = 9,43%.

Nitroso-α-Acetonaphton-β-Naphtylamid.

$$C_{10}H_7.(\alpha)\,CO.CH_2 \\ C_{10}H_7 > N.NO$$

Diese Verbindung wurde in gleicher Weise wie das Nitroso-α-Acetonaphton-p-toluidid erhalten; aus der mit salpetriger Säure behandelten alkoholischen Lösung fällt beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus Aceton und Eisessig umkrystallisirt wurde.

Das Nitroso-α-Acetonaphton β-Naphtylamid krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln, die bei 161° unter Zersetzung schmelzen. Es ist ebenfalls unlöslich in Wasser, leichtlöslich dagegen in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Die Verbindung zeigt in jeder Beziehung das Verhalten der Nitrosokörper; sie liefert mit Phenol und conc. Schwefelsäure ebenfalls die Liebermann'schen Farbstoffe in prachtvoller Weise.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,144 gr Substanz lieferten 10,9 cbcm N.
bei 18° und 748 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{10}H_7.CO.CH_2 \\ C_{10}H_7 > N.NO$	
N = 8,24%	N = 8,59%.

Platindoppelsalz des Nitroso-α-Acetonaphton-β-Naphtylamides.

$$(C_{10}H_7.(\alpha)\,COCH_2.N : NO.C_{10}H_7,HCl)_2PtCl_4.$$

Zu einer heissen, alkoholischen salzsauren Lösung von Nitrosoacetonaphtonnaphtylamid wird eine concentrirte Platinchloridlösung gegeben. Nach längerem Stehen scheidet sich ein voluminöser Niederschlag ab, welcher abgepresst und aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde.

Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt daraus in gelben Täfelchen, welche in Alkohol leicht löslich sind. In Wasser ist es unlöslich, kocht man es damit, so zersetzt es sich unter Abscheidung der Nitrosoverbindung.

Im Exsiccator getrocknet, gab eine Platinbestimmung nachstehende Zahlen:

0,261 gr Substanz hinterliessen 0,0459 gr Pt.

Berechnet für	Gefunden:
$(C_{10}H_7COCH_2N : NO.C_{10}H_7,HCl)_2PtCl_4$	
Pt = 17,37%	Pt = 17,58%.

Picrat des Nitroso-α-Acetonaphton-β-Naphtylamides.

Nitrosoacetonaphtonnaphtylamid gibt mit Picrinsäure eine schön krystallisirende Verbindung, welche man durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit einer gleichfalls alkoholischen Picrinsäurelösung erhält; nach kurzem Stehen scheiden sich die Kryställchen aus, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Picrat krystallisirt daraus in schönen, gelben Nadeln, die bei 175—177° unter Zersetzung schmelzen; schon bei 171° fängt das Salz an, sich dunkelbraun zu färben.

Beim Kochen mit Wasser löst es sich unter theilweiser Zersetzung, in Alkohol und Benzol ist es leicht löslich. Die Analyse konnte aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

Reduction des Nitroso-α-Acetonaphton-p-toluides.

Dass bei der Reduction der Nitrosoverbindungen je nach den in Anwendung kommenden Reductions- und Lösungsmitteln und den innegehaltenen Temperaturverhältnissen durchaus verschiedene Basen entstehen, geh

aus den Forschungen von E. Fischer[1]) über Hydrazinverbindungen hervor. Denn während die besonders zur Reduction der Nitrokörper gebräuchliche Roussin'sche Methode[2]) mit Zinn und Salzsäure die Rückbildung des entsprechenden Amins veranlasst, erzeugen Natriumamalgam und Wasser oder Alkohol, oder Zinkstaub und Essigsäure vorwiegend Hydrazine.

Man konnte annehmen, dass bei der Reduction des Nitroso-α-Acetonaphton-p-toluides eine Hydrazinbildung eintreten werde, analog der Gleichung.

$$\begin{matrix} C_{10}H_7.COCH_2 \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N.NO + 4H$$

$$=$$

$$\begin{matrix} C_{10}H_7.COCH_2 \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 + H_2O.$$

Da das Nitrosoacetonaphtontoluid, wie erwähnt, durch Salzsäure zersetzt wird, so war die Roussin'sche Methode von vornherein ausgeschlossen.

Bei den verschiedenen Versuchen operirte ich in dem einen Fall, dass ich den Nitrosokörper mit Eisessig vermischte, Alkohol bis zur Lösung zugab und dieses Gemisch in abgekühlten Alkohol, in welchem Zinkstaub in reichlicher Menge suspendirt war, allmählich und unter Umrühren eintrug. Dieses Gemisch liess ich, sorgfältig abgekühlt, mehrere Stunden stehen, und da in der Kälte keine Reduction erfolgt war, erwärmte ich gelinde auf dem Wasserbade und filtrirte noch warm ab. Das Filtrat reducirte weder in der Kälte noch beim Erwärmen alkalische Kupferlösung, es war also keine Hydrazinbildung eingetreten. Um die Flüssigkeit weiter zu untersuchen, schüttelte ich mit Aether aus und verdunstete auf dem Wasserbad; die restirenden Krystalle zeigten vollkommen die Eigenschaften des Acetonaphtontoluides und bewiesen,

1) Annalen der Chemie 190. 67; 199. 281.

2) Jahresbericht der Chemie, 1861, 637.

dass bei der Reduction nach dieser Methode das Acetonaphtontoluid regenerirt wurde und einfach ein Ersatz des Nitrosyls durch Wasserstoff stattgefunden hatte.

Weitere Reductionsversuche nach den Limprichtschen Angaben[1]), nach welchen man mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbad erwärmt, zeigten ebenfalls keine Spur einer Hydrazinbildung.

Es treten eben hier dieselben Erscheinungen ein, welche O. Fischer[2]) bei der Reduction seiner Nitrosaminderivate festgestellt hat. Es wird stets das Amid zurückgebildet unter Abspaltung der Nitrosogruppe.

Bei der Reduction des Nitroso-α-Acetonaphton-β-Naphtylamides trat vollständige Analogie ein.

α-Naphtoylcarbinol
(α-Acetonaphtonalkohol).

$C_{10}H_7.(\alpha)COCH_2.OH.$

Dieser neue Repräsentant der Ketonalkohole entsteht aus dem α-Bromacetonaphton durch Umwandlung in den später beschriebenen Essigsäureester und Verseifen desselben mit kohlensaurem Natron. Die Verseifung des Essigesters gelingt nur unter gewissen Bedingungen; erhitzt man denselben mit wässrigem oder alkoholischem Kali, so wird selbst bei vorsichtigem Erhitzen mit verdünntem Alkali das vielleicht intermediär gebildete Carbinol stets in eine braune, harzige Masse verwandelt. Befriedigende Resultate erhielt ich durch Verseifen des Acetates mit verdünnter Sodalösung unter Zugabe von wenig Alkohol; dabei schien es sehr vortheilhaft, nur in kleinen Portionen zu arbeiten und das verseifte Product von Zeit zu Zeit abzugiessen und durch neue Sodalösung zu ersetzen, denn bei längerem Erhitzen ist auch dabei nicht zu vermeiden, dass

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XI. 35.

2) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. IX. 463, Bd. X. 959.

ein grosser Theil verharzt. Die vereinigten Sodalösungen ätherte ich aus, trocknete mit Kaliumcarbonat und liess den Aether verdunsten; es hinterblieb eine gelbgefärbte Krystallmasse, welche ich aus verdünntem Alkohol reinigte. Daraus krystallisirt das α-Naphtoylcarbinol in weissen, silberglänzenden Blättchen, die bei 113—115° schmelzen. Die Krystalle oxydiren sich sehr leicht an der Luft und färben sich schon nach wenigen Tagen dunkel unter theilweiser Zersetzung.

Die Verbindung ist nicht unzersetzt flüchtig; sie bildet sowohl mit saurem schwefligsaurem Kali, als mit Phenylhydrazin krystallinische Verbindungen.

Das α-Naphtoylcarbinol ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser; es reducirt schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, mit Natronlauge und Kupfersulfat wird schon bei schwachem Erwärmen Kupferoxydul ausgeschieden. Aus der ammoniakalischen Silberlösung krystallisiren nach einiger Zeit weisse Nadeln aus, die zwischen 98—105° schmelzen und wahrscheinlich die von Schweitzer im Englerschen Laboratorium dargestellte α-Naphtylglycolsäure ($C_{10}H_7(\alpha)CH(OH).COOH$) vom Schmelzpunkt 91—92° vorstellen.

Durch Oxydation mit Salpetersäure treten tiefer greifende Zersetzungen ein und konnte kein einheitlicher Körper daraus isolirt werden.

Die Analyse ergab die folgenden auf die Formel $C_{10}H_7.COCH_2.OH$ stimmenden Zahlen:

I. 0,2431 gr Substanz gaben 0,6885 gr CO_2
und 0,1161 gr H_2O.

II. 0,2734 gr Substanz gaben 0,774 gr CO_2.
und 0,1373 gr H_2O.

1) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXIV. 546.

Berechnet:	Gefudnen:	
	I.	II.
C = 77,42%	C = 77,24 .	77,21%
H = 5,38%	H = 5,31 .	5,49%.

Acetylester des α-Naphtoylcarbinols.

$C_{10}H_7 . (\alpha) COCH_2 . O.C_2H_3O.$

Dieser Ester entsteht, wie schon erwähnt, durch Behandeln von α-Bromacetonaphton mit Kaliumacetat. Zu seiner Darstellung wurde Bromacetonaphton mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat am Rückflusskühler gekocht; die Umsetzung tritt nach einiger Zeit ein und scheidet sich eine Menge Bromkali aus. Nach Verlauf der Reaction wurde das Gemisch in Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet und hernach der Aether abdestillirt.

Es restirt ein schwach gelb gefärbtes Oel, das in einer Kältemischung vollständig zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, bei Zimmertemperatur jedoch sofort wieder flüssig wird. Der Essigester siedet unzersetzt bei 135 bis 136° und ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Er zeichnet sich durch seine ebenfalls stark reducirenden Eigenschaften aus; er reducirt schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung und schlägt bei gelindem Erwärmen das Silber in Form eines glänzenden Metallspiegels nieder; beim Vermischen mit einer alkalischen Kupfersulfatlösung tritt sofort Ausscheidung von Kupferoxydul ein.

Zur Analyse wurde der durch Destillation gereinigte Ester verwendet.

0,1946 gr Substanz gaben 0,524 gr CO_2
und 0,094 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7.COCH_2.O.C_2H_3O$:	Gefunden:
C = 73,68%	C = 73,53%
H = 5,22%	H = 5,37%.

Benzoylester des α-Naphtoylcarbinols.

$C_{10}H_7$ (α) $COCH_2.O.C_7H_5O$.

Durch Erhitzen von α-Bromacetonaphton mit benzoësaurem Silber und Toluol am Rückflusskühler erfolgt analoge Umsetzung wie bei dem Acetylester, jedoch tritt die Reaction bedeutend langsamer ein. Das erhaltene bräunliche Product wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise, allerdings mit grossem Verlust, farblose, glänzende Krystallblättchen erhalten, die bei 133—135° schmelzen.

Der Benzoylester ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und zeigt gleichfalls ein starkes Reductionsvermögen.

Aus demselben das Naphtoylcarbinol darzustellen, gelang nicht, da beim Erhitzen mit den verschiedensten Reagentien stets eine weitere Zersetzung eintrat.

Die Analyse ergab:

0,2514 gr Substanz gaben 0,7237 gr CO_2
und 0,1126 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7.COCH_2.O.C_7H_5O$.	Gefunden:
C = 78,62%	C = 78,51%
H = 4,82%	H = 4,98%.

α-Naphtylindol.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.(\alpha)C_{10}H_7.$$

Da die Condensationsversuche von α-Bromacetonaphton und Ammoniak sowohl in wässriger als in alkoholischer Lösung vollständig misslangen und aus dem Reactionsproduct trotz zahlreicher Versuche kein krystallisirbarer Körper gewonnen werden konnte, suchte ich nach der im Weiteren angegebenen Methode, ein Indolderivat darzustellen.

Derivate des Indol, der Muttersubstanz der Körper der Indigogruppe, sind, seit die Schwierigkeit ihrer Darstellung durch die von E. Fischer[1]) angegebene Synthese beseitigt ist, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden. Es geht aus den oben citirten Abhandlungen hervor, dass die Bildung der Alkylindole durch Condensation der Verbindungen des Phenylhydrazins mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren beim Schmelzen mit Chlorzink eine leichte und meist auch ziemlich ergiebige ist. Die Reaction verläuft dabei in dem Sinne, dass der äussere Stickstoff der Hydrazingruppe als Ammoniak abgespalten wird und die Reste zum Indolring zuzammentreten.

Von Indolderivaten des Naphtalins sind schon einige bekannt[2]) und wurde zur Darstellung dieser vom Naphtylhydrazin bezw. seiner Derivate ausgegangen.

Interessant war es nun, das aus dem α-Acetonaphton event. entstehende Naphtylindol darzustellen und näher zu charakterisiren.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzte ich 5 gr Phenylhydrazin mit etwas mehr als der berechneten

1) Annalen der Chemie 236, 116.

2) Annalen der Chemie 239. 239.

Menge Acetonaphton; die Masse erwärmte sich ziemlich und schied nach kurzer Zeit eine reichliche Menge Wasser aus, wobei das Gemisch fast vollständig zu einem Krystallbrei erstarrte. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmte ich auf dem Wasserbade und prüfte eine Probe mit Fehling'scher Lösung; da letztere nur schwach reducirt wurde, zeigte es sich, dass unverändertes Phenylhydrazin nicht mehr vorhanden war. Die Masse brachte ich nun in einen Kupfertiegel, mischte sie mit 50 gr trockenem Chlorzink, und um eine recht gleichmässige Mischung zu erzielen, setzte ich das Erhitzen auf dem Dampfbad noch einige Zeit fort; alsdann brachte ich den Tiegel in ein auf 180° erhitztes Oelbad. Die Reaction trat nach einigen Minuten ein, worauf der Tiegel aus dem Bade entfernt wurde. Die erkaltete, rothbraune Schmelze wurde nun gepulvert, mit verdünnter Salzsäure behandelt und hierauf mit Wasserdampf destillirt. Das Naphtylindol geht dabei recht schwer über und erstarrt theilweise schon im Kühlrohr zu einer gelblich gefärbten Krystallmasse. Das Destillat wurde ausgeäthert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und verdunsten gelassen; es hinterblieben feine Nadeln, denen ein gelber Farbstoff hartnäckig adhärirte. Zur völligen Reinheit behandelte ich die ätheralkoholische Lösung mit Thierkohle, liess abermals verdunsten, und es schieden sich nun völlig farblose, glänzende Prismen aus, die sich jedoch schon nach wenigen Tagen etwas gelblich färbten Ihr Schmelzpunkt liegt bei 118°. Der chemische Vorgang kann in folgenden Formeln wiedergegeben werden:

$$C_{10}H_7COCH_3 + C_6H_5.NH.NH_2$$

$$=$$

$$C_6H_5.N.NH : C<\begin{matrix}CH_3\\C_{10}H_7\end{matrix} + H_2O.$$

$$C_6H_5\,N.NH : C<\begin{matrix}CH_3\\C_{10}H_7\end{matrix} = NH_3 +$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.C_{10}H_7.$$

Das α-Naphtylindol hat, namentlich frisch destillirt, einen ziemlich ausgeprägten, eigenartigen, jedoch keineswegs fäcalartigen Geruch, es ist in heissem Wasser etwas löslich; in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, ziemlich schwer im kaltem Alkohol und Eisessig. Alle diese Lösungen zeigen eine prachtvolle blaue Fluorescenz; imprägnirt man einen Fichtenspan mit seiner alkoholischen Lösung, so zeigt derselbe beim Befeuchten mit conc. Salzsäure die charakteristische Indolreaction. Die Färbung tritt erst nach einiger Zeit ein, ist anfangs röthlich und geht in ein intensives Blauviolett über. Concentrirte Salzsäure löst in der Hitze das α-Naphtylindol leicht auf und scheidet beim Erkalten die Verbindung unverändert wieder aus. Conc. Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe und zeigt dabei eine schöne intensiv grüne Fluorescenz, beim Vermischen mit Wasser schlägt die Farbe in roth um und verschwindet bei weiterer Zugabe rasch. Conc. Salpetersäure löst es mit kirschrother Farbe. Durch Oxydationsmittel wird das Naphtylindol leicht verändert: wie bereits erwähnt, wird es schon durch den Sauerstoff der Luft dunkel gefärbt: es wird durch Eisenchlorid bei gelinder Wärme und durch Chromsäure schon in der Kälte in rothbraune, komplicirtere Producte verwandelt.

Seine Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Natriumnitrit gelb gefärbt und scheidet nach einiger Zeit einen nur wenig gelb gefärbten, krystallinischen Niederschlag ab, welcher die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht zeigt.

Auf Zusatz einer Picrinsäurelösung zu der Lösung des α-Naphtylindols in Benzol, krystallisirt das Pikrat

nach eintägigem Stehen in rothen Nadeln aus; aus Benzol nochmals gereinigt, schmilzt es bei 147—148°.

Durch nascirenden Wasserstoff geht das α-Naphtylindol leicht in das α-Hydronaphtylindol über, ein gelb gefärbtes Oel, welches auch in der Kälte nicht erstarrt. Die Verbindung konnte aus Mangel an Material nicht näher charakterisirt werden.

Die Analyse des α-Naphtylindols ergab die folgenden auf die Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C \cdot C_{10}H_7$$

stimmenden Zahlen.

I. 0,2672 gr Substanz gaben 0,8701 gr CO_2 und 0,132 gr H_2O.

II. 0,1844 gr Substanz lieferten 9,5 cbcm N. bei 20° und 754 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C = 88,89%	C = 88,81%
H = 5,35%	H = 5,49%
N = 5,76%	N = 5,84%.

β-Naphtylindol.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.(\beta)C_{10}H_7.$$

Durch die Güte des Herrn Professor Engler standen mir noch einige Gramm β-Acetonaphton zur Verfügung, welche ich zur Darstellung des im weiteren beschriebenen β-Naphtylindols verwandte zum Vergleich mit seinem Isomeren, da es von Interesse war, die Analogie bezw. Verschiedenheit beider zu charakterisiren.

Zur Darstellung dieses Indols verfuhr ich im wesentlichen nach der bei der α-Verbindung angegebenen Methode.

Ich benutzte dazu das von Clauss und Tersteegen[1]) beschriebene β-Naphtylmetylketophenylhydrazit, welches ich durch Mischung der alkoholischen Ketonlösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhielt, mischte es mit der fünffachen Menge Chlorzink, erhitzte einige Zeit auf dem Wasserbad und hierauf 5—8 Minuten in einem auf 180° erhitzten Oelbad. Die erkaltete rothbraune Schmelze wurde nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure mit Wasserdampf destillirt. Dabei geht das β-Naphtylindol ebenfalls sehr schwer als wenig gefärbtes Oel über und erstarrt in der Vorlage zu nahezu farblosen Krystallen, welche, wie bei der α-Verbindung angegeben, weiter gereinigt wurden. Da bei der Dampfdestillation das β-Indol so schwer überging, unterbrach ich die Destillation und nahm den Rückstand ebenfalls mit Aether auf. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine gelbgefärbte Krystallmasse zurück, welche ich unter stark vermindertem Druck destillirte; dabei geht unzersetzt ein wenig gelbgefärbtes Oel über, welches in der Vorlage rasch erstarrt. Durch Umkrystallisiren der erstarrten Masse erhielt ich prächtige, völlig farblose Nadeln, welche wie die durch Dampfdestillation gewonnenen Krystalle den Schmelzpunkt 129—130° zeigten.

Das β-Naphtylindol verändert sich an der Luft nicht, es zeigt gleichfalls denselben eigenartigen Geruch. Seine Löslichkeit ist etwas geringer und weisen seine Lösungen eine geringere Fluorescenz auf, dagegen tritt die Fichtenspanreaction rascher und intensiver auf. Conc. Salzsäure löst es in der Hitze mit gelber Farbe und gibt auf Zusatz von Wasser einen flockigen, krystallinischen Niederschlag. Conc. Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung ohne Fluo-

1) Journal für pract. Chemie 42, 517.

rescenz, auf Zusatz von Wasser verschwindet die gelbe Farbe rasch. Conc. Salpetersäure löst es mit grünlich gelber Farbe, aus welcher Lösung durch Wasser schön gelb gefärbte Krystalle ausfielen.

In der Kälte verändern Eisenchlorid und Chromsäure die Indollösung nicht: beim Erwärmen mit Chromsäure tritt amorphe schwarze Fällung ein.

Gegen salpetrige Säure verhält es sich wie die α-Verbindung.

Beim Vermischen heisser Lösungen in Benzol von β-Naphtylindol und Picrinsäure tritt eine schön kirschrothe Färbung ein: nach dem Erkalten scheiden sich dunkelrothe Krystalle aus vom Schmelzpunkt 161°.

Die Analyse ergab:

0,2813 gr Substanz gaben 0,9157 gr CO_2
und 0,1384 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 88,89%	C = 88,78%
H = 5,35%	H = 5,47%.

β-Hydronaphtylindol.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>CH_2.\ (\beta)\ C_{10}H_7.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die alkoholische Lösung von β-Naphtylindol auf dem Wasserbad am Rückflusskühler solange mit Zinkstaub und Salzsäure erhitzt, bis eine Probe der Lösung mit Natronlauge übersättigt die Fichtenspanreaction nicht mehr zeigte, welche Operation je nach der in Angriff genommenen Menge 2—3 Stunden dauerte. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten bleibt ein bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches sich in stark verdünnter Salzsäure mit geringer Trübung löste. Das

Filtrat wurde mit Natronlauge übersättigt und die ausgeschiedene Base mit Wasserdampf destillirt; die Verbindung geht leicht als gelbgefärbtes Oel über. Nach dem Ausäthern des Destillates und Trocknen der ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum destillirt, wobei ein schwach gelb gefärbtes Oel übergeht, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Aus verdünntem Alkohol wurde die Verbindung in weissen Blättchen erhalten, die bei 106° schmelzen.

Das β-Hydronaphtylindol ist in Wasser fast unlöslich, in Aether, Alkohol und Chloroform dagegen leicht löslich. Seine alkoholische Lösung gibt mit Sublimatlösung einen weissen, flockigen Niederschlag: in der Wärme reducirt es Silbernitrat-, jedoch nicht Eisenchloridlösung. Diese wird nur dunkelroth gefärbt. Von den Salzen des β-Hydronaphtylindols sind mit Ausnahme des Platindoppelsalzes die nachfolgenden alle in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Das Hydrochlorat fällt beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung fast momentan als weisse, glänzende Blättchen aus, die im Exsiccator getrocknet bei 108° schmelzen; es färbt sich an der Luft bald röthlich.

Das Pikrat wurde durch Mischen der Benzollösungen von Base und Pikrinsäure erhalten. Nach längerem Stehen scheiden sich gelbe Prismen aus, welche bei 136° schmelzen.

Das Oxalat scheidet sich aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Oxalsäurelösung als feine weisse Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 159° zeigen. Das Chloroplatinat fällt aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid als gelber Niederschlag aus.

Analyse:

0,2773 gr Substanz gaben 0,8963 gr CO_2
und 0,1527 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>CH_2.C_{10}H_7$	
C — 88,16%	C = 88,07%
H = 6,12%	H = 6,27%.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Karlsruhe auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. Engler begonnen und unter Leitung des Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger im Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmacie in Erlangen vollendet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. Engler und Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger für die meinen Arbeiten bereitwilligst gewährte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.